

Searching PAJ

1/1 ページ

①

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302339

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

OCT 09 2007

(51)Int.Cl.

C08F279/00

(21)Application number : 10-123873

(71)Applicant : TECHNO POLYMER KK

(22)Date of filing : 20.04.1998

(72)Inventor : YAMAWAKI KAZUTADA
MURAKI HIROSHIGE
MOTAI MASAOKI

(54) RUBBER-MODIFIED THERMOPLASTIC RESIN AND ITS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber-modified thermoplastic resin with excellent impact resistance, weatherability, appearance after molded, chemical resistance, scratch resistance and slidability, by graft copolymerization of specified amount of vinyl monomer component(s) in the presence of a specific ethylene- α -olefin rubber and a hydrogenated conjugated diene-based rubbery polymer.

SOLUTION: This rubber-modified thermoplastic resin with a graft percentage of 10-100% and the intrinsic viscosity $[\eta]$ of methyl ethyl ketone solubles of 0.2-0.8 dL/g, is obtained by graft polymerization of monomer component (s) selected from the group consisting of aromatic vinyl compounds, vinyl cyanide compounds and other vinyl monomers copolymerizable therewith in the presence of (A) a rubbery polymer $\geq 70^\circ$ C in melting point T_m composed of ethylene, a 3-20C α -olefin and a non-conjugated diene in the weight ratio of (5-95):(95-5):(0-30) and (B) a 2nd rubbery polymer $< 70^\circ$ C in melting point T_m or with no T_m , and (C) a hydrogenated conjugated diene-based rubbery polymer in the weight ratio A/B/C of (10-60):(0-30):(90-10).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302339

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 279/00

識別記号

P I

C 0 8 F 279/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-123873

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月20日

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 山脇 一公

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 村木 博成

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 馬渡 政明

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 ゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐
腐つき性および流動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂お
よびその組成物を提供すること。

【解決手段】 エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン
からなる、融点が70℃以上のゴム質重合体(A)およ
び融点が70℃未満またはT_mの無いゴム質重合体
(B)、ならびに水添共役ジエン系ゴム質重合体(C)
の存在下に、ビニル系単量体をグラフト重合して得ら
れ、かつ、特定のグラフト率および可溶分の固有粘度
[η]を有するゴム変性熱可塑性樹脂、ならびにこの樹
脂に特定の重合体を配合した組成物。

(2)

特開平11-302339

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなる、 T_m （融点）が70℃以上のゴム質重合体（A）および T_m （融点）が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体（B）ならびに水添共役ジエン系ゴム質重合体（C）〔ただし、（A）/（B）/（C）=10~60/0~30/90~10重量%〕の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、およびその他の共重合可能な他のビニル系単体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分をグラフト重合して得られ、かつ、グラフト率が10~100%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~0.8 dl/gであることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項2】 ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が20℃以上70℃未満の T_m を有するエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体である請求項1記載のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項3】 ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が T_m が無いエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体である請求項1記載のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項4】 全光線透過率が30%以上である請求項1~3いずれか1項に記載のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項5】 請求項1記載のゴム変性熱可塑性樹脂（イ）10~99重量%ならびに下記（ロ）および/または（ハ）からなる重合体90~1重量%を主成分とする組成物であり、かつ、この組成物中のゴム質重合体（A）および（B）の含有量が3~45重量%であるゴム変性熱可塑性樹脂組成物。

（ロ）芳香族ビニル化合物および/または（メタ）アクリル酸エステルからなるビニル系単量体（a）30~100重量%ならびにシアン化ビニル化合物（b）70~0重量%とを重合して得られる重合体。

（ハ）芳香族ビニル化合物および/または（メタ）アクリル酸エステルからなるビニル系単量体（a）50~97重量%、シアン化ビニル化合物（b）0~47重量%ならびにマレイミド系単量体（c）50~3重量%を重合して得られる重合体〔ただし、（a）+（b）+（c）=100重量%〕。

【請求項6】 全光線透過率が30%以上である請求項5記載のゴム変性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性に優

れたゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】主鎖に実質的に二重結合を持たないエチレン- α -オレフィン系をゴム成分として用いて、ステレン、アクリロニトリルなどをグラフト重合して得られるゴム変性熱可塑性樹脂（AES樹脂）は、共役ジエン系ゴムを用いたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。そのため、AES樹脂などのゴム変性熱可塑性樹脂は、自動車外装部品などとして使用されているが、耐薬品性が劣るため、ゴム量を低減するなどの対策が必要で、その結果、強度の低下を招いている。さらに、無塗装で使用されるため、良着色性や耐傷つき性が要求されるが、一般的にゴム変性熱可塑性樹脂は均一系に比べ着色性や傷つき性に劣り、使用部位や使用方法に制限を受ける場合がある。これらの欠点を克服し、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、特定の物性を有する特定の1種または2種のエチレン- α -オレフィン系と水添共役ジエン系ゴム質重合体の存在下に特定量のビニル系単量体成分を重合した特定の物性を有するゴム変性熱可塑性樹脂および特定の重合体を有するその組成物を得ることにより、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなる、 T_m （融点）が70℃以上のゴム質重合体（A）および T_m （融点）が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体（B）ならびに水添共役ジエン系ゴム質重合体（C）〔ただし、（A）/（B）/（C）=10~60/0~30/90~10重量%〕の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分をグラフト重合して得られ、かつ、グラフト率が10~100%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~0.8 dl/gであることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂を提供するものである。ここで、上記ゴム変性熱可塑性樹脂としては、ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が20℃以上70℃未満の T_m を有するエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体である上記記載のゴム変性熱可塑性樹脂であるこ

(3)

特開平11-302339

とが好ましい。また、上記ゴム変性熱可塑性樹脂としては、ゴム質重合体(A)が70℃以上のT_m(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体(B)がT_mが無いエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体である上記記載のゴム変性熱可塑性樹脂であるものも好ましい。次に、本発明は、上記ゴム変性熱可塑性樹脂(イ)10~99重量%ならびに下記(ロ)および/または(ハ)からなる重合体90~1重量%を主成分とする組成物であり、かつ、この組成物中のゴム質重合体(A)および(B)の含有量が3~45重量%であるゴム変性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

(ロ) 芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)30~100重量%ならびにシアン化ビニル化合物(b)70~0重量%とを重合して得られる重合体。

(ハ) 芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)50~97重量%、シアン化ビニル化合物(b)0~47重量%ならびにマレイミド系単量体(c)50~3重量%を重合して得られる重合体[ただし、(a)+(b)+(c)=100重量%]。また、上記ゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物としては、全光線透過率が30%以上であることが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるゴム質重合体は、異なるT_m(融点)を有する2種のゴム質重合体と水添共役ジエン系ゴム質重合体とを併用する。これにより、耐衝撃強度と着色性のバランスに優れ、さらに耐傷つき性、摺動性が良好なゴム変性熱可塑性樹脂を得ることができる。ここで、上記2種のゴム質重合体としては、エチレン/炭素数3~20のα-オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなるゴム質重合体であり、T_m(融点)が70℃以上のゴム質重合体(A)、およびT_m(融点)が70℃未満またはT_mの無いゴム質重合体(B)である。ここで、T_mの無いゴム質重合体(B)は、DSC(示差走査熱量計)を用い、1分間に20℃の一定昇温速度で吸熱変化を測定し、得られた吸熱パターンのピーク温度を読み取った値である。また、「T_m(融点)が無い」とは、DSCの測定において、吸熱変化のピークを示さず、実質的にゴム質重合体に結晶性がないことを意味する。

【0006】上記ゴム質重合体を構成する炭素数3~20のα-オレフィン(以下「α-オレフィン」という)としては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのα-オレフィンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。α-オレフィンの炭

素数は3~20であるが、好ましくは3~16、さらに好ましくは6~12である。炭素数が20を超えると、共重合性が極端に低下するため、樹脂の表面外観を著しく悪化させる。エチレン/α-オレフィンの重量比は、5~95/95~5であり、好ましくは50~90/50~10、さらに好ましくは60~88/40~12、特に好ましくは70~85/30~15である。α-オレフィンの重量比が95を超えると、耐候性が劣るので好ましくない。一方、5未満であるとゴム質重合体のゴム弾性が充分でないために、十分な耐衝撃性が発現しない。

【0007】非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。非共役ジエンの、ゴム質重合体全量に対する割合は、0~30重量%、好ましくは0~20重量%、さらに好ましくは0~10重量%である。非共役ジエンの割合が30重量%を超えると、成形外観および耐候性が悪くなり好ましくない。なお、本発明のゴム質重合体(A)~(B)における不飽和基量は、ヨウ素価に換算して4~40の範囲が好ましい。

【0008】本発明のゴム質重合体(A)は、70℃以上のT_m(融点)を有するエチレン-α-オレフィン(非共役ジエン)系ゴムであり、例えば、T_mが70℃以上で結晶性を有するエチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-デセンゴムなどが挙げられ、好ましくはエチレン-ブテンゴム、エチレン-オクテンゴムである。

【0009】本発明のゴム質重合体(B)は、T_m(融点)が70℃未満または実質的にT_mを有しないエチレン-α-オレフィン(非共役ジエン)系ゴムであり、例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-デセンゴムなどであって、T_mが70℃未満、好ましくは40℃以下、さらに好ましくはT_mを実質的に有しないものが使用できる。好ましくは、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴムである。

【0010】本発明の水添共役ジエン系ゴム質重合体(C)は、下記の構造を有する共役ジエンブロック共重合体の水素添加物が好ましい。すなわち、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックA、1,2-ビニル結合含量が25モル%を超える共役ジエン系化合物単位からなる重合体ブロックの二重結合部分を95モル%以上水素添加して得られる重合体ブロックB、1,2-ビニル結合含量が25モル%以下の共役ジエン系化合物単位からなる重合体ブロックの二重結合部分を95モル%以上水素添加して得られる重合体ブロックC、および芳

(4)

特開平11-302339

芳香族ビニル化合物と共役ジエン系化合物の共重合体を95モル%以上水素添加して得られる重合体ブロックDのうち、2種以上を組み合わせたものからなるブロック共重合体である。

【0011】上記重合体ブロックAの製造に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。中でも好ましいものは、スチレンである。ブロック共重合体中の重合体ブロックAの割合は、ブロック共重合体中の0~65重量%が好ましく、さらに好ましくは10~40重量%である。重合体ブロックAが65重量%を超えると、耐衝撃強度が劣り好ましくない。

【0012】上記重合体ブロックB、CおよびDは、共役ジエン系化合物の重合体の水素添加部分からなる。上記重合体ブロックB、CおよびDの製造に用いられる共役ジエン系化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、物性の優れた水添ジエン系ゴム質重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。上記重合体ブロックDの製造に用いられる芳香族ビニル化合物としては、上記重合体ブロックAの製造に用いられる芳香族ビニル化合物と同様のものが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。中でも好ましいものは、スチレンである。

【0013】上記重合体ブロックB、CおよびDの水素添加率は、95モル%以上であり、好ましくは96モル%以上である。95モル%未満であると、重合中にゲルの発生を招き、安定に重合できず好ましくない。重合体ブロックBの1,2-ビニル結合含量は、25モル%を超え90モル%以下が好ましく、30~80モル%がさらに好ましい。25モル%以下であると、ゴムの性質が失われ耐衝撃性の低下を招き好ましくなく、一方、90モル%を超えると、耐薬品性が発現されず好ましくない。また、重合体ブロックCの1,2-ビニル結合含量は、25モル%以下が好ましく、20モル%以下がさらに好ましい。25モル%を超えると、耐傷つき性および撓動性が発現されず好ましくない。重合体ブロックDの1,2-ビニル結合含量は、25~90モル%が好ましく、30~80モル%がさらに好ましい。25モル%未満であると、ゴムの性質が失われ耐衝撃性の低下を招き好ましくなく、一方、90モル%を超えると、耐薬品性が発現されず好ましくない。また、重合体ブロックDの芳香族ビニル化合物含量は、25重量%以下が好ましく、20重量%以下がさらに好ましい。25重量%を超

えると、ゴムの性質が失われ耐衝撃性の低下を招き好ましくない。

【0014】上記ブロック共重合体の分子構造は、分岐状、放射状あるいはこれらの組み合わせでもよく、さらにブロック構造としては、ジブロック、トリブロック、もしくはマルチブロック、またはこれらの組み合わせでもよい。例えば、 $A-(B-A)_n$ 、 $(A-B)_n$ 、 $A-(B-C)_n$ 、 $C-(B-C)_n$ 、 $(B-C)_n$ 、 $A-(D-A)_n$ 、 $(A-D)_n$ 、 $A-(D-C)_n$ 、 $C-(D-C)_n$ 、 $(D-C)_n$ 、 $A-(B-C-D)_n$ 、 $(A-B-C-D)_n$ 、(ただし、 $n=1$ 以上の整数)で表されるブロック共重合体であり、好ましくは、 $A-B-A$ 、 $A-B-A-B$ 、 $A-B-C$ 、 $A-D-C$ 、 $C-B-C$ の構造を有するブロック共重合体である。

【0015】ゴム質重合体(A)、(B)および(C)の重量平均分子量(Mw)は、それぞれ、6万~30万が好ましく、さらに好ましくは7万~25万である。6万未満では、耐衝撃性が発現せず、一方、30万を超える高分子量のものでは相溶性が低下し、衝撃強度と成形外観が悪くなり、好ましくない。

【0016】本発明で用いるゴム質重合体の組み合わせとしては、下記①、②および/または③が好ましい。

①ゴム質重合体(A)；70℃以上のTm(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体/水添共役ジエン系ゴム質重合体(C) この組み合わせの場合、透明性、着色性、耐傷つき性および撓動性のバランスに優れる。

②ゴム質重合体(A)；70℃以上のTm(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体/ゴム質重合体(B)；20℃以上70℃未満のTm(融点)を有するエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体/水添共役ジエン系ゴム質重合体(C) この組み合わせの場合、耐薬品性、着色性、耐傷つき性および撓動性のバランスに優れる。

③ゴム質重合体(A)；70℃以上のTm(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体/ゴム質重合体(B)；Tm(融点)が無いエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体/水添共役ジエン系ゴム質重合体(C) この組み合わせの場合、耐衝撃性および撓動性のバランスに優れる。

④ゴム質重合体(A)；70℃以上のTm(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体/ゴム質重合体(B)；Tm(融点)が無いエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体/水添共役ジエン系ゴム質重合体(C) この組み合わせの場合、耐衝撃性および撓動性のバランスに優れる。

⑤ゴム質重合体(A)；70℃以上のTm(融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体/ゴム質重合体(B)；Tm(融点)が無いエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体/水添共役ジエン系ゴム質重合体(C) この組み合わせの場合、耐衝撃性および撓動性のバランスに優れる。

【0017】本発明の効果を発現するためには、使用するゴム質重合体(A)、(B)および(C)自体が相溶化し易いゴム構造に加え、グラフト重合する際に、均一にグラフト反応が進むような有機過酸化物や溶媒の選択をすること、ゴム質重合体(A)、(B)および(C)を均一溶液に溶解させて重合を開始したり、予め溶融混練りしたものを溶液に溶解し、溶液重合または塊状重合

(5)

特開平11-302339

することや、再乳化したものを乳化重合または懸濁重合することなど、重合方法を工夫することで、目的の効果を達成することができる。

【0018】本発明のグラフト重合に用いられる単量体成分は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種である。このうち、芳香族ビニル化合物としては、上記共役ジエンブロック共重合体の重合体ブロックAの製造に用いられる芳香族ビニル化合物と同様のものが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。好ましい芳香族ビニル化合物は、スチレンまたは芳香族ビニル化合物中にスチレンを50重量%以上含むものである。芳香族ビニル化合物の使用量は、単量体成分中に、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。10重量%未満では、樹脂の熱安定性が低下し、一方、80重量%を超えると、樹脂の靱性が低下し好ましくない。

【0019】また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、好ましくはアクリロニトリルである。シアン化ビニル化合物の使用量は、単量体成分中に、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～35重量%である。5重量%未満では耐薬品性が低下し、一方、50重量%を超えると、成形外観が低下し、また色調や光沢が悪化する。

【0020】さらに、上記単量体成分のうち、その他の共重合可能なビニル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステルや、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられ、好ましくはメチルメタクリレート、N-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミドが挙げられる。これらのその他の共重合可能なビニル系単量体は、1種単独で使用するか、あるいは2種以上を混合して使用できる。その他の共重合可能なビニ

ル系単量体の使用量は、本発明の効果を損なわない程度の量であり、単量体成分中に0～95重量%、好ましくは5～95重量%、さらに好ましくは15～90重量%である。

【0021】上記ゴム質重合体と単量体成分の使用割合は、ゴム質重合体(A)、(B)および(C)の合計の使用量が好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～35重量%である。5重量%未満では、耐衝撃性が発現せず、一方、40重量%を超えると、表面光沢が低下し、好ましくない。また、ゴム質重合体(A)、(B)および(C)の使用比率は、(A)/(B)/(C)=60/10/0～30/10/90重量%であり、好ましくは50/20/0～20/20/80重量%である。ゴム質重合体(A)の使用割合が10重量%未満では、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性が劣り、一方、60重量%を超えると成形外観が劣る。また、ゴム質重合体(B)が30重量%を超えると、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性に劣る。ゴム質重合体(C)が10重量%未満では、耐衝撃性、着色性および成形外観に劣り、一方、90重量%を超えると耐薬品性、耐傷つき性および撓動性が劣る。

【0022】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂のグラフト率は、10～100%、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～60%である。グラフト率が10%未満では、耐衝撃性強度が低く、一方、100%を超えると、耐衝撃性と成形外観のバランスが悪くなり好ましくない。グラフト率は、重合開始剤の種類・量、重合温度、さらには単量体成分の濃度などによって調整することができる。

【0023】また、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂のマトリックス成分であるメチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定)は、0.2～0.8 dl/g、好ましくは0.25～0.7 dl/g、さらに好ましくは0.3～0.5 dl/gである。この固有粘度 $[\eta]$ が0.2 dl/g未満であると、耐衝撃強度が低くなり、一方、0.8 dl/gを超えると、光沢低下やフローマークの発生を招き好ましくない。上記固有粘度 $[\eta]$ は、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることにより、容易に制御することができる。

【0024】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂は、特定のゴム質重合体(A)、(B)および(C)の存在下に、上記単量体成分を乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などでラジカルグラフト重合を行い、製造することができる。好ましくは乳化重合、溶液重合である。なお、上記ラジカルグラフト重合には、通常使用されている重合溶媒(溶液重合の場合)、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤(乳化重合の場合)などを用いられる。また、ゴム変性熱可塑性樹脂を製造するのに用いるゴム質

(6)

特開平11-302339

重合体および単量体成分は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。さらに、ゴム質重合体の全量または一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

【0025】溶液重合法では、溶剤が用いられる。この溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤であり、例えばエチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロロメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが用いられる。溶剤の使用量は、上記ゴム質重合体および単量体成分の合計量100重量部に対し、好ましくは20～200重量部、さらに好ましくは50～150重量部である。

【0026】上記重合開始剤は、重合法に合った一般的な開始剤が用いられる。溶液重合に際しては、例えばケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物が重合開始剤として用いられる。また、重合開始剤は、重合系に、一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.05～2重量%、好ましくは0.2～0.8重量%である。

【0027】また、乳化重合に際しては、重合開始剤として、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物が使用される。好ましくは、油性重合開始剤であり、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系がよい。また、上記油性重合開始剤と水溶性開始剤とを組み合わせてもよい。組み合わせる場合の水溶性開始剤の添加比率は、全添加量の好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。さらに、重合開始剤は、重合系に一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.7重量%である。

【0028】また、連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン

などのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレンおよびペンタフェニルエタンなどの炭化水素類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、 α -メチルスチレンのダイマーなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、一括添加、分割添加、または連続添加のいずれの方法でも差し支えない。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、2.0重量%以下程度である。

【0029】乳化剤を使用する場合は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。このうち、アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、リン酸系塩、脂肪酸塩などが挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。さらに、両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩を、カチオン部分としてアミン塩、第4級アンモニウム塩などを持つものが挙げられる。乳化剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.3～5.0重量%程度である。なお、グラフト重合の際の重合温度は、10～160℃、好ましくは30～120℃である。

【0030】次に、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂組成物は、上記ゴム変性熱可塑性樹脂(イ)と、下記の重合体(ロ)および/または(ハ)を主成分とする。

(ロ) 芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)30～100重量%ならびにシアン化ビニル化合物(b)70～0重量%とを重合して得られる重合体。

(ハ) 芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)50～97重量%、シアン化ビニル化合物(b)0～47重量%ならびにマレイミド系単量体(c)50～3重量%を重合して得られる重合体(ただし、(a)+(b)+(c)=100重量%)。

【0031】上記重合体(ロ)および(ハ)に使用される芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物は、上記ゴム変性熱可塑性樹脂のグラフト重合に使用される単量体成分と同様のものが使用できる。好ましい芳香族ビニル化合物は、スチレン、 α -メチルスチレン、好ましい(メタ)アクリル酸エステルは、メチルメタクリレート、好ましいシアン化ビニル化合物は、アクリロニトリルである。また、上記重合体(ハ)に使用されるマレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェ

(7)

特開平11-302339

ニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられ、好ましくはN-シクロヘキシルマレイミドである。また無水マレイン酸などを共重合させ、それをイミド化する方法でもよい。

【0032】上記重合体(ロ)の芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)の使用量は30~100重量%、好ましくは30~95重量%であり、シアニ化ビニル化合物(b)の使用量は70~100重量%、好ましくは70~95重量%である。ビニル系単量体(a)の使用量が30重量%未満では、成形性、耐衝撃強度が低下する。また、上記重合体(ハ)の芳香族ビニル化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなるビニル系単量体(a)の使用量は50~97重量%、好ましくは55~95重量%であり、シアニ化ビニル化合物(b)の使用量は0~47重量%、好ましくは2~40重量%であり、マレイミド系単量体(c)の使用量は50~95重量%、好ましくは5~45重量%である。ビニル系単量体(a)の使用量が50重量%未満では、耐衝撃強度が低下し、一方、97重量%を超えると、耐薬品性、耐衝撃強度が低下する。ビニル系単量体(b)の使用量が47重量%を超えると、成形外観や色調が低下する。ビニル系単量体(c)の使用量が3重量%未満では、耐熱性が発現せず、一方、50重量%を超えると、耐衝撃強度が低下する。

【0033】ゴム変性熱可塑性樹脂組成物中の、上記ゴム変性熱可塑性樹脂(イ)ならびに(ロ)および/または(ハ)の重合体の使用割合[(イ):(ロ)および/または(ハ)]は、好ましくは10~99:9~10重量%、さらに好ましくは30~95:70~5重量%である。ゴム変性熱可塑性樹脂(イ)の使用割合が10重量%未満では耐衝撃強度や撓動性が低下し、一方、99重量%を超えると着色性、透明性や耐熱性が劣る。

【0034】本発明の上記ゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物の全光線透過率は、30%以上であり、好ましくは40%以上である。全光線透過率が30%未満であると、着色性が低下し、ウエルド外観も悪くなるので、好ましくない。

【0035】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物は、目的に応じて、上記以外の下記の他の重合体をブレンドすることができる。すなわち、他の重合体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体や、これらの共重合体などが挙げられる。代表例としては、高密度、中密度、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのポリエチレン類、プロピレン単独重合体、ブ

ロピレン-エチレン-ジエン系化合物共重合体などのポリプロピレン類、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などが挙げられる。これらの中で、結晶性ポリエチレン、結晶性ポリプロピレンが好ましい。

【0036】上記結晶性ポリエチレンとしては、市販の結晶性を有する高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンや、直鎖状低密度ポリエチレンを使用することができる。ポリエチレンの分子量は、特に限定されないが、数平均分子量が1,000~20,000のものが好ましい。また、結晶性ポリプロピレンとしては、例えば結晶性を有するアイソタクチックプロピレン単独重合体や、エチレン単位の含量が少ないエチレン-プロピレン共重合体からなる共重合部とから構成された、いわゆるプロピレンブロック共重合体として市販されている、実質上、結晶性のプロピレンとエチレンとのブロック共重合体、あるいはこのブロック共重合体における各ホモ重合部または共重合部が、さらにブテン-1などの α -オレフィンを共重合したものからなる、実質上、結晶性のプロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体などが好ましく挙げられる。

【0037】また、上記他の重合体としては、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂以外のゴム変性されたスチレン系樹脂が挙げられる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、例えばハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、アクリルゴム強化AS樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を、少量の官能基で変性した官能基変性スチレン系樹脂であってもよい。これらの中で、好ましくはABS樹脂、AES樹脂、アクリルゴム強化AS樹脂である。さらに、上記他の重合体としては、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。これらの他の重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0038】なお、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物に対し、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など、通常使用される添加剤を配合することができる。

【0039】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物に、上記他の重合体や添加剤を配合するには、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ローラー、フィーダーローダーなどを用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押し出し機、バンバリーミキサーを用いる方法である。各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、

(8)

特開平11-302339

押し出し機で多段添加式で混練りしてもよく、またバンバリーミキサー、ニーダーなどで混練りし、その後、押し出し機でペレット化することもできる。

【0040】このようにして得られる本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物は、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性に優れており、これらの特性を生かして、OA・家電分野、電気・電子分野、雑貨分野、サニタリー分野、自動車分野などの各種パーツ、ハウジング、シャーシ、トレーなどに使用することができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何等制約されるものではない。なお、実施例中、部および％は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定したものである。

【0042】エチレン含量エチレン- α -オレフィン系共重合体を、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを用いて、エチレン/ α -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外分析の結果との関係を示す検量線を作製した。この検量線を基に、得られる共重合体の組成を求めた。

融点 (Tm)

デュボン社製、DSC (示差走査熱量計) 測定法によって測定した。

重量平均分子量 (Mw) (分子重)

ウォーターズ (WATERS) 社製、150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置で、東ソー (株) 製、Hタイプカラムを用い、 α -ジクロロベンゼンを溶媒として、120℃で測定した。得られた分子量は、標準ポリスチレン換算値である。

【0043】水添率

四塩化エチレンを溶媒として用い、15%濃度で測定した。100MHzの ^1H -NMRスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少から算出した。

スチレン (ブロック) 含量

^{13}C -NMRを用いて、ST (スチレンブロック) とEB (ブタジエン部分が水添されたエチレン-ブチレンブロック) の組成比率から求めた。

【0044】グラフト率

グラフト共重合体 (ゴム変性熱可塑性樹脂) の一定量 (x) をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させる。遠心分離器を用いて、この溶液を15,000rpmで30分間、遠心分離し、不溶分を得る。次に、真空乾燥により、120℃

で1時間乾燥し、不溶分 (y) を得る。グラフト率は、次式より算出した。

グラフト率 (%) = { [(y) - (x) × グラフト共重合体のゴム分率] / [(x) × グラフト共重合体のゴム分率] } × 100

固有粘度 (η)

ゴム変性熱可塑性樹脂のマトリックス成分であるメチルエチルケトン (MEK) 可溶分を、MEK中30℃で測定した。

【0045】アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠して測定した (断面1/4×1/2インチ、ノッチ付き)。

落錘衝撃強度

デュボンインパクトテスターを用い、打撃棒先端R=1/2"で、厚み1.6mmの成形品の落錘衝撃強度を測定した。

【0046】耐候性

試験片を、カーボンアークを光源とするサンシャインウェザーメーター (スガ試験機 (株) 製、WEL-6XS-DC) に1,000時間曝露し、上記アイゾット衝撃強度を測定し、曝露前のものと比較して保持率を算出した。

試験条件;

ブラックパネル温度	63±3℃
槽内湿度	60±5%RH
降雨サイクル	2時間毎に18分
カーボン交換サイクル	60時間

【0047】成形外観 (着色性)

グラフト共重合体 (ゴム変性熱可塑性樹脂) またはその組成物を下記配合処方で配合し、押し出し機を通して着色ペレットを得た。これをさらに成形して、色調評価プレートを得た。なお、黒色配合物の着色性については、色差計により明度を測定し、マンセル色数値 (値が大きければ、着色性が悪い) で表した。他の着色配合については、彩度を自視で判定した。

黒色配合;

樹脂またはその組成物	100部
カーボンブラック	0.5部
ステアリン酸カルシウム	0.3部

赤色配合;

樹脂またはその組成物	100部
ベンガラ	1.0部
ステアリン酸カルシウム	0.3部

判定基準;

◎; 非常に鮮明である。

○; 鮮明である。

△; ○と×の間

×; 鮮明さが不足

××; 鮮明さが無い。

【0048】フローマーク

(9)

特開平11-302339

型締め圧力120トンの射出成形機を用い、肉厚2.5 mm、縦横の長さがそれぞれ150×150 mmの平板を成形し（成形温度210℃）、フローマークの発生状況を目視で判定した。

○：フローマークの発生が全く無い。

×：フローマークの発生がある。

表面光沢

ASTM D523（450）の方法に準拠して測定した。

【0049】耐薬品性

黒色配合ペレット（配合樹脂またはその組成物100部、カーボンブラック0.5部、ステアリン酸カルシウム0.3部）による成形品を、JIS 6号灯油（灯油温度80℃）に浸漬し、1時間放置後、表面を拭き取り、乾燥させたのち、以下の目視判定で評価した。

○：変化および光沢低下が全く無い。

×：白化、光沢低下などの劣化が見られる。

耐傷つき性

成形品表面をガーゼで強く拭き、表面の傷つき程度を目視判定した。

○：傷付きが無い。

△：○と×の間。

×：傷が著しく付く。

【0050】撓動性

鉛木式撓動試験機を使用し、相手材としてはスチール（S45C）を用いた。試験片は、外径25.6 mm、内径20.0 mmの中空円筒状のものを用い、相手材も同様の形状のものを用いた。動摩擦係数の測定条件は、室温23℃、湿度50%の雰囲気下で荷重0.5 kg、走行速度50 cm/秒、走行距離3 kmで測定し、動摩擦係数および摩耗量を測定した。動摩擦係数は、次式によって算出した。

$$\mu = \{3 \times F \times (r_2^2 - r_1^2)\} / \{P \times (r_2^3 - r_1^3)\}$$

（式中、 μ は動摩擦係数、Fはロードセルに与える力、Pは荷重、Rはロードセルまでのアーム長、 r_1 は内

径、 r_2 は外径を表す。）

【0051】全光線透過率

着色剤を添加しないナチュラルペレットを用いて成形し、ASTM D1003に準拠して測定した。

【0052】参考例1（ゴム質重合体（A）および（B）の調製）

実施例および比較例で用いられたゴム質重合体を、以下のようにして調製した。

ゴム質重合体（A）-1：窒素置換した内容積20リットルのオートクレーブ中に、精製トルエン8リットル、精製トルエン40ミリリットル中に溶解したアルミニウム原子換算で60ミリモルのメチルアルミノキサンを加え、40℃に昇温した後、エチレンを3.5リットル/時間、1-ブテンを1.5リットル/時間で連続的に供給した。次いで、精製トルエン12ミリリットル中に溶解したジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド12マイクロモルを添加して重合を開始した。反応中は、温度を40℃に保ち、連続的にエチレン、プロピレンを供給しつつ、20分間反応させた。その後、メタノールを添加して、反応を停止させ、水蒸気蒸留によりクラム状のゴム質重合体（A）-1を回収した。得られたゴム質重合体（A）-1の融点および重量平均分子量を表1に示す。

【0053】ゴム質重合体（A）-2：1-ブテンを1-オクテンに変えた以外は、上記ゴム質重合体（A）-1と同様にして、ゴム質重合体（A）-2を得た。得られたゴム質重合体（A）-2の融点および重量平均分子量を表1に示す。

ゴム質重合体（B）-1～3：表1に示す α -オレフィン、非共役ジエンの種類、量を用い、触媒量を変えた以外は、上記ゴム質重合体（A）-1と同様にして、ゴム質重合体（B）-1～3を得た。得られたゴム質重合体（B）-1～3の融点および重量平均分子量を表1に示す。

【0054】

【表1】

	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3
ゴム質重合体組成（部）					
エチレン	84	90	80	78	56
プロピレン	-	-	-	22	39
1-ブテン	16	-	20	-	-
1-オクテン	-	10	-	-	-
ジシクロペンタジエン	-	-	-	-	5
ゴム質重合体評価					
Tm（融点）（℃）	85	111	68	40	無し
Mw（重量平均分子量）（ $\times 10^4$ ）	20	18	20	20	23

【0055】参考例2（ゴム質重合体（C）の調製）

ゴム質重合体（C）-1：窒素置換したオートクレーブ

(10)

特開平11-302339

中に、シクロヘキサン400部、1,3-ブタジエン15部、テトラヒドロフラン0.05部、*n*-ブチルリチウム0.04部を加え、60℃で4時間重合したのち、スチレンを10部加え、60℃で4時間重合し、さらに1,3-ブタジエンを65部加え、60℃で4時間重合し、最後にスチレンを10部加え、60℃で4時間重合した。得られた活性重合体をメタノールで失活させ、重合体溶液をジャケット付きの反応器に移し、水添触媒として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.15部、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド0.07部と、*n*-ブチルリチウム0.15部およびジエチルアルミニウムクロリド0.28部を添加し、水素ガスで10kg/cm²の圧力にて1時間反応させた。スチームストリッピングにより、溶剤を除去し、乾燥後、ゴム質重合体(C)-1を得た。このゴム質重合体(C)-1の重量平均分子量は15万、水添率は99.9%、スチレンブロック含量は20%であった。

【0056】ゴム質重合体(C)-2;窒素置換したオートクレーブ中に、シクロヘキサン400部、スチレン15部、テトラヒドロフラン0.05部、*n*-ブチルリチウム0.04部を加え、60℃で4時間重合したのち、1,3-ブタジエンを70部加え、60℃で4時間重合し、最後にスチレンを15部加え、60℃で4時間重合させた以外は、上記ゴム質重合体(C)-1と同様に行い、ゴム質重合体(C)-2を得た。このゴム質重合体(C)-2の重量平均分子量は15万、水添率は99.9%、スチレンブロック含量は30%であった。ゴム質重合体(C)-3;窒素置換したオートクレーブ中に、シクロヘキサン500部、1,3-ブタジエン70部を仕込んだのち、*n*-ブチルリチウム0.05部を加え、50℃で重合を行った。重合転化率が31%になったのち、テトラヒドロフラン0.25部を加え、80℃で4時間重合した。重合転化率がほぼ100%になったのち、スチレンを30部加えて、1時間反応させた以外は、上記ゴム質重合体(C)-1と同様に行い、ゴム質重合体(C)-3を得た。このゴム質重合体(C)-3の重量平均分子量は12万、水添率は99.9%、スチレンブロック含量は30%であった。

【0057】ゴム質重合体(C)-4;窒素置換したオートクレーブ中に、シクロヘキサン1000部、1,3-ブタジエン30部、テトラヒドロフラン50部、*n*-ブチルリチウム0.09部を加え、70℃で等温重合を行ない、重合転化率がほぼ100%になったのち、テトラヒドロフラン1750部、1,3-ブタジエン40部およびスチレンを30部加え、70℃で重合し、重合転化率がほぼ100%に達したのち、ジメチルジクロロシラン0.07部を加え、30分間カップリング反応させた。得られた活性重合体をメタノールで失活させ、重合体溶液をジャケット付きの反応器に移し、水添触媒として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.15

部、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド0.07部と、*n*-ブチルリチウム0.15部およびジエチルアルミニウムクロリド0.28部を添加し、水素ガスで10kg/cm²の圧力にて1時間反応させた。スチームストリッピングにより、溶剤を除去し、乾燥後、ゴム質重合体(C)-4を得た。このゴム質重合体(C)-4の重量平均分子量は13万、水添率は99.9%、スチレンブロック含量は30%であった。

【0058】実施例1(ゴム変性熱可塑性樹脂の製造)リボン型攪拌機を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブに、ゴム質重合体(A)-1を7部、ゴム質重合体(B)-1を3部、ゴム質重合体(C)-1を10部、スチレンを55部、アクリロニトリルを25部、トルエンを100部仕込み、攪拌しつつ昇温し、ゴム質重合体を完全に溶解し、均一な溶液を得た。次いで、*t*-ブチルメチルエーテル0.1部とベンゾイルパーオキサイド0.15部、ジクミルパーオキサイド0.1部を添加し、95℃に一定に制御しながら、攪拌回転数200rpmにて重合反応を行った。反応開始後、6時間目から1時間を要して120℃まで昇温し、さらに2時間反応を行って終了した。重合転化率は97%であった。100℃まで冷却後、2,2-メチレンビス-4-メチル-6-ブチルフェノール0.2部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により、未反応物と溶媒を留去し、細かく粉碎した後、40mmφの真空ベント付き押し出し機(220℃、700mmHg真空)にて、実質的に揮発分を留去するとともに、グラフト共重合体(ゴム変性熱可塑性樹脂)のペレットを得た。得られたペレットを用い、上記評価に供した。結果を表2に示す。

【0059】実施例2~7(ゴム変性熱可塑性樹脂の製造)

使用するゴム質重合体の種類、量、使用する単量体成分の組成比率を表2に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、各実施例のグラフト共重合体(ゴム変性熱可塑性樹脂)を得た。結果を表2に示す。

【0060】実施例6(ゴム変性熱可塑性樹脂の製造)ゴム質重合体(A)-1を10部およびゴム質重合体(C)-1を10部シクロヘキサン1000部に溶解させた後、オレイン酸7部を加えて加温し、70℃のゴム質重合体溶液を調製した。水酸化カリウム1.0部を水300部に溶解させ加温して70℃の水酸化カリウム水溶液を得た。3000rpmでホモミキサーをかけながら、上記水溶液に上記ゴム質重合体溶液を、温度を保ちつつ、徐々に添加し、乳化溶液を得た。得られた乳化溶液からシクロヘキサンを除去し、ラテックスを得た。反応器に得られたラテックス20部、水180部、オレイン酸カリウム10部の混合液をとり、ヒロリン酸ナトリウム0.2部、デキストローズ0.2部、硫酸第1鉄0.004部、クメンハイドロパーオキサイド0.4部

(11)

特開平11-302339

を加え攪拌混合した。これに、スチレン11部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル9部およびα-デシルメルカプタン0.3部の混合物を、窒素気流下で攪拌しながら添加し、重合反応を行った。添加時間は2時間で、重合温度は60℃であった。得られた樹脂ラテックスを凝固し、乾燥後ペレット化しグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）のペレットを得た。結果を表2に示す。

【0061】実施例9（ゴム変性熱可塑性樹脂組成物の製造）

リボン型攪拌翼を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブに、シクロヘキシルマレイミドを20部、スチレンを15部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル5部、トルエンを30部およびα-メチルスチレンダイマーを0.1部仕込み、攪拌し均一溶液にし、50℃まで昇温したのち、ジクミルパーオキサイドを0.2部を添加し、さらに昇温し、120℃で2時間反応させた。得られたポリマー溶液を水蒸気蒸留して未反応物と溶媒を除去し乾燥したのち、ペレット化しブレンドポリマーを得た。次いで、実施例1と同様の方法で、表3に示す組成のグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）と上記ブレンドポリマーとを、67/33の配合比でブレンドし、最終的なゴム量が20部のゴム変性熱可塑性樹脂組成物を得た。結果を表3に示す。

【0062】実施例10～12（ゴム変性熱可塑性樹脂組成物の製造）

使用するゴム質重合体の種類、量、使用する単量体成分

の組成比率を表3に示すように変更した以外は実施例9と同様にして、グラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。得られたゴム変性熱可塑性樹脂とブレンドポリマーとを、表3に示す配合比でブレンドし、最終的なゴム量が20部のゴム変性熱可塑性樹脂組成物を得た。結果を表3に示す。

【0063】比較例1

ゴム質重合体としてゴム質重合体（A）-1のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表4に示す。

比較例2

ゴム質重合体としてゴム質重合体（B）-1および（B）-3を用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表4に示す。

比較例3

ゴム質重合体としてゴム質重合体（C）-1のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表4に示す。

比較例4～8

使用するゴム質重合体の種類、量、使用する単量体成分の組成比率を表4に示すように変更し、有機過酸化物質、分子量調節剤、重合温度などを調整した以外は実施例1と同様の手順で、それぞれのグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表4に示す。

【0064】

【表2】

(12)

特開平11-302339

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
グラフト重合処方(部)								
ゴム質重合体; (A) - 1	7	-	-	-	7	7	-	5
(A) - 2	-	10	10	7	-	-	5	-
(B) - 1	3	-	-	-	3	-	-	-
(B) - 2	-	-	-	-	-	3	-	-
(B) - 3	-	-	-	3	-	-	-	-
(C) - 1	10	10	-	10	-	-	15	-
(C) - 2	-	-	10	-	-	-	-	-
(C) - 3	-	-	-	-	10	-	-	-
(C) - 4	-	-	-	-	-	10	-	15
単量体成分: スチレン	55	11	55	55	55	55	11	11
アクリロニトリル	25	9	25	25	25	25	9	9
メチルメタクリレート	-	60	-	-	-	-	60	60
ゴム質性熱可塑性樹脂評価								
グラフト率 (%)	40	40	40	40	40	40	40	40
固有粘度 (η) (dl/g) (30°C)	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.39	0.39	0.39
アイゾット強度 (kg · cm/cm)	20	15	20	15	18	15	15	15
落錐衝撃強度 (kg · cm) (23°C)	330	300	350	330	330	320	300	300
耐侯性 (衝撃強度保持率) (%)	95	95	95	95	95	95	95	95
成形外観: 黒色配合	4.4	2.2	4.2	4.2	4.1	4.1	2.3	2.1
赤色配合	○	◎	○	○	○	○	◎	◎
フローマーク	○	○	○	○	○	○	○	○
表面光沢 (%)	87	92	85	85	87	83	90	90
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐傷つき性	○	○	○	○	○	○	○	○
摺動性: 動摩擦係数 (μ)	0.27	0.22	0.23	0.29	0.27	0.28	0.28	0.29
摩耗量 (g)	0.29	0.25	0.27	0.31	0.29	0.30	0.32	0.31
全光線透過率 (%)	38	75	40	40	39	35	73	70

【0065】

【表3】

(13)

特開平11-302339

実施例	9	10	11	12
<u>グラフト重合処方 (部)</u>				
ゴム質重合体; (A) - 1	-	10	-	-
(A) - 2	10	-	10	10
(B) - 3	-	-	-	10
(C) - 1	20	20	-	-
(C) - 2	-	-	-	20
(C) - 4	-	-	20	-
単量体成分; スチレン	11	11	11	11
アクリロニトリル	9	9	9	9
メチルメタクリレート	60	60	60	60
<u>ゴム変性熱可塑性樹脂評価</u>				
グラフト率 (%)	40	40	40	40
固有粘度 (η) (dl/g) (30℃)	0.38	0.38	0.36	0.36
<u>ブレンドポリマー重合処方 (部)</u>				
単量体成分; シクロヘキシルマレイミド	20	-	20	30
スチレン	15	10	15	-
メチルメタクリレート	60	80	60	70
アクリロニトリル	5	10	5	-
ゴム変性熱可塑性樹脂/ブレンドポリマー配合比	67/33	67/33	67/38	50/50
<u>ゴム変性熱可塑性樹脂組成物評価</u>				
アイゾット強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm/cm}$)	20	25	20	15
落錘衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}$) (23℃)	320	350	310	280
耐候性 (衝撃強度保持率) (%)	95	95	95	95
成形外観; 黒色配合 (マンセル色数値)	1.8	1.3	1.7	1.8
赤色配合	◎	◎	◎	◎
フローマーク	○	○	○	○
表面光沢 (%)	90	92	90	93
耐薬品性	○	○	○	○
耐傷つき性	○	○	○	○
撥動性; 動摩擦係数 (μ)	0.22	0.22	0.21	0.23
摩耗量 (g)	0.28	0.25	0.22	0.27
全光線透過率 (%)	73	70	68	60

[0066]

【表4】

(14)

特開平11-302339

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
グラフト重合処方(部)								
ゴム質重合体; (A) - 1	20	-	-	-	-	-	-	-
(A) - 2	-	-	-	-	10	10	10	10
(B) - 1	-	10	-	-	-	-	-	-
(B) - 3	-	10	-	10	-	-	-	-
(C) - 1	-	-	20	10	10	10	10	10
単量体成分; スチレン	55	55	11	11	55	55	55	55
アクリロニトリル	25	25	9	9	25	25	25	25
メチルメタクリレート	-	-	60	60	-	-	-	-
ゴム変性熱可塑性樹脂評価								
グラフト率 (%)	40	40	40	40	5	150	30	60
固有粘度 $[\eta]$ (dl/g) (30°C)	0.42	0.42	0.42	0.35	0.48	0.30	0.90	0.15
アイゾット強度 (kg-cm/cm ²)	18	23	8	15	5	22	25	7
落錐衝撃強度 (kg-cm) (23°C)	280	300	180	330	330	380	400	80
耐候性 (衝撃強度保持率) (%)	95	93	95	93	93	90	93	93
成形外観; 黒色配合	5.5	6.5	1.8	2.7	2.3	4.1	4.2	4.3
赤色配合	×	×	○	○	○	○	○	○
フローマーク	×	×	○	○	×	×	×	○
表面光沢 (%)	85	85	95	90	70	65	60	90
耐薬品性	○	×	×	×	○	○	○	○
耐傷つき性	○	×	×	×	△	○	○	△
摺動性; 動摩擦係数 (μ)	0.33	0.50	0.53	0.55	0.25	0.26	0.25	0.28
摩耗量 (g)	0.35	0.78	0.88	1.05	0.70	0.23	0.35	0.38
全光線透過率 (%)	22	18	73	55	25	28	32	34

【0067】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂(実施例1～8)は、いずれも、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に優れている。本発明のゴム変性熱可塑性樹脂組成物(実施例9～12)は、いずれも、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に優れ、実施例1～8のゴム変性熱可塑性樹脂と比較して、特に、成形外観の黒色配合および赤色配合に優れている。これに対し、表4から明らかなように、比較例1は、1種類のT_mが70℃以上のエチレン- α -オレフィンゴム【ゴム質重合体(A)-1】のみを用いた例であり、成形外観に劣る。比較例2は、2種類のT_mが70℃未満またはT_mの無いエチレン- α -オレフィンゴム【ゴム質重合体(B)-1、3】を用いた例であり、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に劣る。比較例3は、1種類の水添共役ジエン系ゴム質重合体(C)-1のみを用いた例であり、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に劣る。比較例4は、1種類のT_mの無いエチレン- α -オレフィンゴム【ゴム質重合体(B)-3】および1種類の水添共役ジエン系ゴム質重合体(C)-1を用いた例であり、耐

薬品性、耐傷つき性および摺動性に劣る。

【0068】比較例5は、グラフト率が本発明の範囲外で低い例であり、耐衝撃強度、成形外観、表面光沢および耐傷つき性が実施例に比べて劣る。比較例6は、グラフト率が本発明の範囲外で高い例であり、耐候性、成形外観および表面光沢が実施例に比べて劣る。比較例7は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が本発明の範囲外で高い例であり、成形外観および表面光沢が実施例に比べて劣る。比較例8は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が本発明の範囲外で低い例であり、耐衝撃強度および耐傷つき性が実施例に比べて劣る。

【0069】

【発明の効果】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂は、特定の物性を有する1種または2種のエチレン- α -オレフィンゴムと特定の水添共役ジエン系ゴム質重合体の存在下に特定量のビニル系単量体成分を重合した特定の物性を有するゴム変性熱可塑性樹脂および特定の重合体を有するその組成物であり、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に優れる。